

チタンサファイアレーザを用いた Cs_2 分子の $B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移 サブドップラー偏光分光計測

西宮 信夫*¹ 行谷 時男*² 鈴木 正夫*³ 佐藤 充男*⁴

Sub-Doppler Polarization Spectroscopy of the $\text{Cs}_2 B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ System with a Titanium Sapphire Laser

Nobuo Nishimiya, Tokio Yukiya, Masao Suzuki, Mitsuo Satoh

A sub-Doppler spectrum of the $B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ transition of the Cs_2 molecule has been measured by the polarization spectroscopy. Dunham coefficients of $Y_{00}-Y_{30}$, $Y_{01}(e)-Y_{21}(e)$, $Y_{01}(f)-Y_{21}(f)$, $Y_{02}-Y_{32}(e)$, $Y_{03}-Y_{23}$ have been calculated by least squares fitting procedure at the standard deviation of 0.0016 cm^{-1} . The RKR potential of the $B^1\Pi_u$ -state have been calculated based on the spectroscopic constants determined.

1 はじめに

波長可変レーザを用いた光計測は、レーザの周波数制御やレーザの周波数安定化に関する実験と密接に関わっており、量子電子工学や分光学などに基盤をおく光周波数標準に関する研究は欠くことのできないものとなっている。特に近赤外線領域においては、可視域や赤外域に比べ高分解能なレーザを用いた分光研究の例は少なく、近赤外線領域において周波数標準として用いることのできる高い精度を有するスペクトルの体系的な測定が重要である。

0.7 μm 領域には Cs_2 分子の $B-X$ 電子スペクトルが存在し、その吸収強度も強いことから、飽和スペクトルを得ることかできる¹⁾。その回転定数は大きく、また比較的高い回転準位 ($J > 150$) のスペクトルが現れるため、スペクトルは非常に密集している。

1982 年 M Raab 等は、ドップラーフリー偏光分光法と、二重共鳴偏光分光法を用いて、 $C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^-$ 遷移の振動回転スペクトルと $D^1\Sigma_u \leftarrow X^1\Sigma_g^-$ 遷移の振動回転スペクトルを精度 10^{-3}cm^{-1} で測定し、 $C^1\Pi_u$ 状態に摂動の影響を見いだした²⁾。

1985 年 W Weickenmeier 等は、ドップラーフリー二重共鳴偏光分光法を用いて、 $D^1\Sigma_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ の $v'' = 1-140$ の遷移について解析した³⁾。また、彼らは摂動の影響を考慮し IPA 法 (Inverted Perturbation Approach)⁴⁾⁻⁶⁾を用いて $D^1\Sigma_u$ state のポテンシャル

を計算した。J Verges と C Amiot は 1987 年 Fourier Transform 分光法によって、 $8300-10100\text{cm}^{-1}$ の $A^1\Sigma_u \leftarrow X^1\Sigma_g^-$ 電子スペクトルを測定した⁷⁾。

1997 年 S Kasahara 等は二重共鳴偏光分光法を用いて、 $C^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^-$ 遷移について測定し、摂動の影響と前期解離について解析した⁸⁾。

B -state については 1934 年に Loomis と Kush により、はじめて 218 個の振動バンドについて解析された¹⁾。その後 1969 年 P Kusch と M M Hessel が 625 nm 付近のバンドについて詳しく報告するとともに、磁気回転スペクトルと吸収スペクトルを測定し、 $v'' = 100$, $v' = 83$ の範囲まで、振動解析領域を拡張した⁹⁾。

1989 年 U Diemer 等はドップラーフリー偏光分光法と、二重共鳴偏光分光法を用いて、 $B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ 遷移について 1000 本の回転遷移を測定した。また、Dunham のパラメータを算出し、ポテンシャルカーブを計算した¹⁰⁾。

本研究では、偏光分光法を用い、 $B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^-$ 遷移において、できるだけ高い回転準位について測定し、Dunham のパラメータを求めた。特に U Diemer 等の結果においては、各振動状態において帰属したスペクトルの数は少なく彼らの決定した分光定数より計算したスペクトルの波数は実測値と比較した場合若干すれか生じる。 $B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^-$ 遷移の特徴としては、他の電子遷移とポテンシャルの重ならないので、摂動の影響が小さいと判断し求めた

*¹ 東京工芸大学工学部電子情報工学科講師

*³ 東京工芸大学工学部電子情報工学科教授

2001 年 9 月 17 日 受理

*² 東京工芸大学工学部電子情報工学科助手

*⁴ 株式会社東京精密

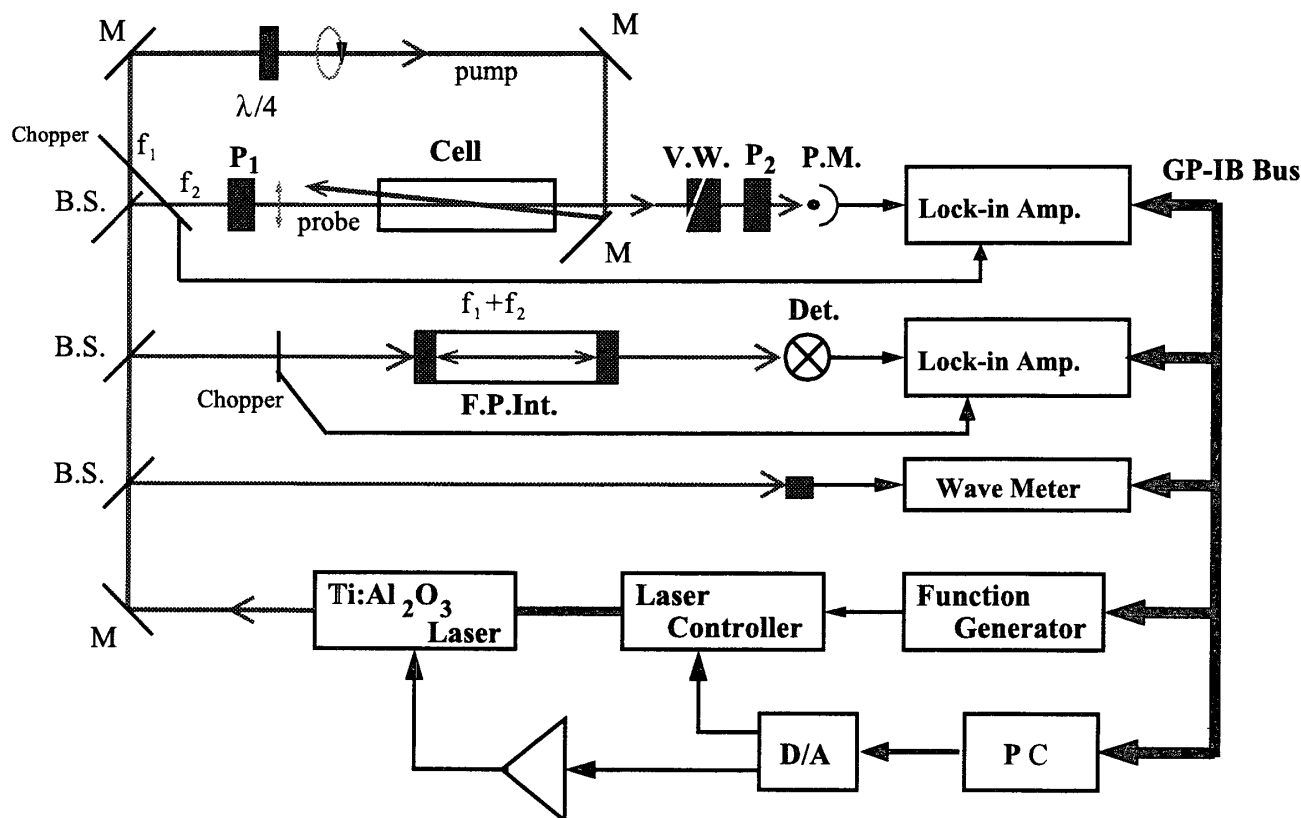


Fig 1 System Block Diagram of a Titanium Sapphire Laser Spectrometer

Dunham のパラメータを用いて RKR (Rydberg-Klein-Rees) ポテンシャル¹¹⁾⁻¹³⁾を計算した。

2 近赤外線可変波長サブドップラーレーザ分光システム

Fig 1 にサブドップラー幅でスペクトルを得るための偏光分光計測システムを示す。レーザ光源には、分解能 500kHz のリング型チタンサファイアレーザ (COHERENT899-21)を用いた。本分光計測システムでは、チタンサファイアレーザのプリユースタープレート、エタロン、複屈折フィルタ(BRF)をコンピュータ制御することにより、 $0.68 \sim 1.05 \mu\text{m}$ の波長範囲を自動計測できるシステムとなっている¹⁴⁾。チタンサファイアレーザを出射したレーザ光を波数計測系と Cs 金属が封入されたヒートパイプセルへと導く。波数計測系は、 0.2ppm の精度を有する光波長計(Burleigh WA1500) と合成石英パイプに焦点距離 250 mm の凹面ミラーを張り合わせた共焦点型ファブリペロ共振器で構成されており、波長計による波数計測と FP 共振器によるフリンジ信号を補完マークとして波数測定を行った。レーザ周波数は 1 回あたり 20-25GHz ずつ掃引して、測定データをコンピュータに取り込み、波数校正、ノイズ処理を

施し編集した。システムの測定精度は、778 nm の Rb 二光子スペクトル¹⁵⁾を用いて確認したところ、 0.0005cm^{-1} 以上であった。

Fig 2 にセルの外観図を示す。セルの構造は左右

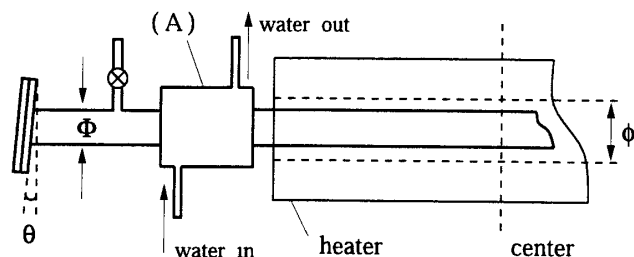


Fig 2 Stainless Heat Pipe Cell

対称をなしており、図はその片側部分を示している。セルは長さ 1 m、内径 1 インチのステンレス製のヒートパイプを用い、これに 0.5 Torr のアルゴンガスと共に 5 g の Cs 金属を封入した。ウィンドウは直径 50 mm、厚さ 5 mm の合成石英板を用い、入射角が 2 度となるようウィンドウを $\theta = 2$ 度傾けた。図中(A)はウォータージャケットであり、常時水を流している。ウォータージャケット間のパイプの内部にはステンレス製のメッシュが巻き付けてある。ヒータによって熱せられたセル内部では Cs 金属はガス状になりセル内部全体に行き渡る。Cs ガスはウィン

トウよりも温度の低いウォータシャケット付近の間壁に付着し液化し、それが毛管現象によりステンレスメノシュを伝わってセルの中心に集まり再び熱せられて気体となる。両側のウォータシャケットの間隔は 400mm である。セル温度は 570 K で、 ± 1 K の精度で温度制御した。セル内部を通過するレーザの有効光路長は 300-400 mm である。

セルへ導くレーザ光を 2 つに分割し、一方をポンプ光とし、もう一方をプローフ光として逆方法から入射させ、それぞれをオプティカルチョッパーで f_1 Hz と f_2 Hz にチョッピングし、 $f_1 + f_2$ をリファレンスとして、信号をロックイン検出した。プローフ光の入射側には、偏光子 P_1 を挿入し、偏光の向きを入射光の偏光の向きと合わせ、直線偏光成分のみを通過させる。出射側には偏光子 P_2 を挿入し偏光の向きはプローフ光の偏光とは垂直をなすように設置し、プローフ光かできるだけ透過しないように出射側偏光子の回転角度を調整する。さらにウイントウなどて生じる偏光の乱れを補償するために、位相補償板(VW)を出射側に挿入した。もしセル内部で吸収が生じると、その複屈折性により、透過してきたプローフ光の偏光状態が変化し、それにより出射側の偏光子 P_2 を光か透過し信号か検出される。本システムでのプローフ光の消光比は 10^{-6} であった。測定時のポンプ光パワーは 30 mW、プローフ光パワーは 0.3 mW であった。

また、 P 、 R -枝の測定ではポンプ光を $\lambda/4$ により円偏光として、また Q -枝では $\lambda/2$ 板を用いプローフ光に対して 45 度傾けた直線偏光とすることにより測定した。偏光分光法を用いることにより、 P 、 R -枝と Q -枝を独立に計測できるので、スペクトルの帰属が容易になる。

3 結果および考察

3.1 スペクトル測定例

Cs_2 分子における $B \leftarrow X$ 遷移の 13070.0-13071.8 cm^{-1} 領域の観測例を Fig 3, 4, 5 に示す。Fig 3 は P 、 R -枝を示し、Fig 4 は Q -枝を示している。また、比較のために線形吸収分光スペクトルの例を Fig 5 に示した。この領域には $v' - v'' = 1 \leftarrow 0, 2 \leftarrow 0, 3 \leftarrow 1$ の 3 つのバンドが存在し、そのスペクトルは極めて密集しており(約 31 本/ cm^{-1})、線形吸収法ではスペクトル幅が広いこと

や P 、 R 、 Q -枝がすべて観測側にかかるので帰属がかなり困難である。偏光分光法による測定ではスペクトル幅が狭いことや P 、 R 枝と Q 枝を独立に測定できるのでスペクトルを帰属することが容易である。

Fig 3, 4 においては偏光子の性能による制限及び光学素子を通過する際に生ずる偏波面の乱れなどからポンプ光がそれぞれ完全な円または直線偏光となっていないため、どちらの偏光状態のポンプ光においても吸収強度の大きい遷移に関しては本来観測されない他の枝のスペクトルも若干ではあるが観測されている(図中アスタリスク*で示す)。

スペクトルのライン幅には均一幅として分類される寿命幅や不均一幅として分類されるドップラー幅などがあり、これらはそれぞれ異なる原因により生ずる。一般的に、ドップラー幅以外は試料気体の圧力やレーザ光の強度を弱くすることで寿命幅程度になるか、ドップラー幅は寿命幅に比へても圧倒的に広いため、この幅を除くことか高分解能を実現する上で欠かせない。ドップラー幅は次式で与えられる。

$$\Gamma_D = 2 \sqrt{\ln 2} \left(\frac{v_0}{c} \right) \sqrt{\frac{2kT}{M}} \quad (1)$$

ここで、 Γ_D は半値全幅、 M は分子の質量を表す。式(1)より 510 K 及び 570 K のドップラー幅を計算したものと今回観測したスペクトル幅を Table 1 に示す。すなわち、線形吸収のスペクトル観測幅が約 300 MHz であるのに対し偏光分光法によるスペクトル

Table 1 Spectral Line Width

	Doppler Width*	Observed Width
240°C	388 [MHz]	300 [MHz]**
300°C	409 [MHz]	140 [MHz]***

* Calculated at 13000 cm^{-1}

** Linear Spectrum

*** Polarization Spectrum

幅は約 140 MHz であった。線形吸収法に比へ偏光分光法を用いることでドップラー効果による幅の広がり半分以下に減じられている。

また、実効的分解能は線形吸収法では 0.015 cm^{-1} に対し、偏光分光法では 0.002 cm^{-1} であり分解能は約 7.5 倍向上しており、測定精度の向上も図ることができた。

3.2 測定領域

Table 2 に本研究において帰属したバンドシステ

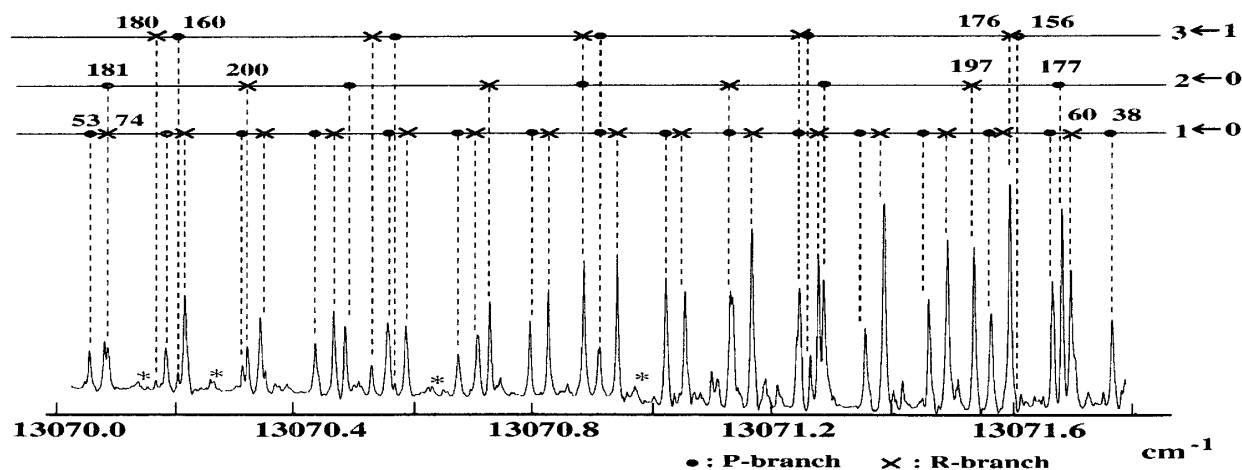


Fig. 3 P - and R -branch lines of Cs_2 in the Region of $13070.0 \sim 13071.8 \text{ cm}^{-1}$ with Polarization Spectroscopy

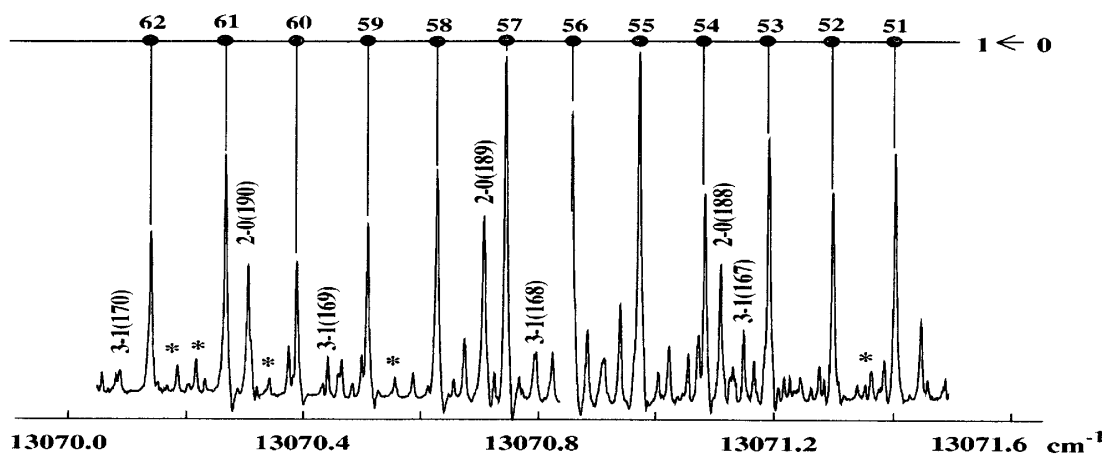


Fig. 4 Q -branch lines of Cs_2 in the Region of $13070.0 \sim 13071.8 \text{ cm}^{-1}$ with Polarization Spectroscopy

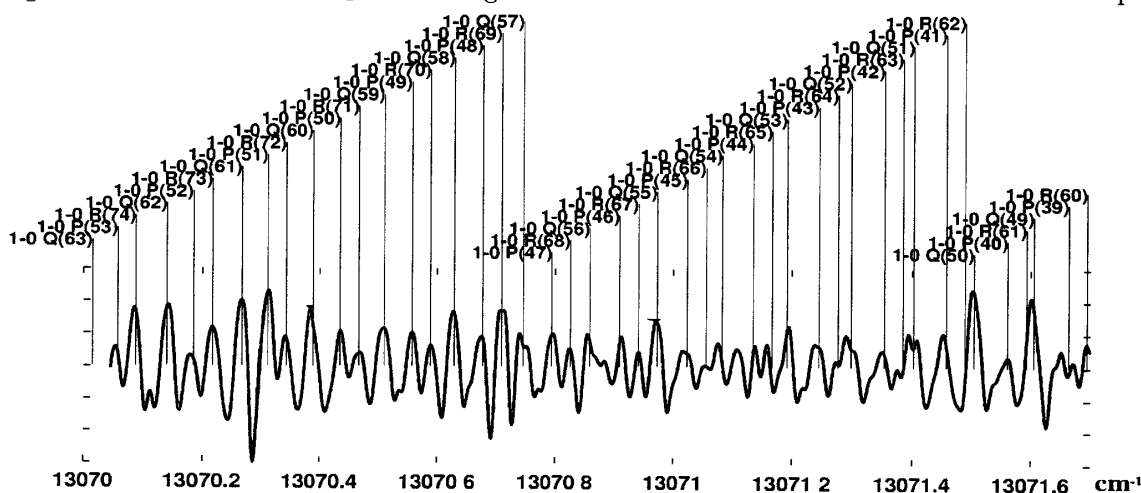


Fig. 5 Linear Absorption Spectrum of Cs_2 in the Region of $13070.0 \sim 13071.6 \text{ cm}^{-1}$

ムを示す。◎は P , Q , R -枝, ○は P , R -枝, ●は Q -枝を帰属したことを示している。 $v'=6 \leftarrow v''=3$, $v'=9 \leftarrow v''=3$ および $v'=7 \leftarrow v''=5$ の測定範囲は、スペクトル密度が大変に高く、 P , R -枝は帰属できなかった。

測定範囲は、 $12800 \sim 13200 \text{ cm}^{-1}$ であり、この範囲にある 43 バンドの遷移を測定した。Fig. 6 には帰属した遷移の領域を示す。点線で囲われた白抜きの領域が U Diemer 等の測定領域である¹⁰⁾。我々は U Diemer 等

Table 2 Measurement Bands System

v''	v'												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	◎	◎	◎	◎									
1	◎	◎		◎	◎	◎							
2	◎		◎		◎	◎	◎						
3	◎	◎	○	◎	◎		●	◎	◎	●			
4	○	◎		◎		◎		◎	◎	◎			
5		○	◎		◎		◎			◎	◎		
6			○					◎				○	
7				○		●							
8					○								

◎ PQR ○ PR ● Q

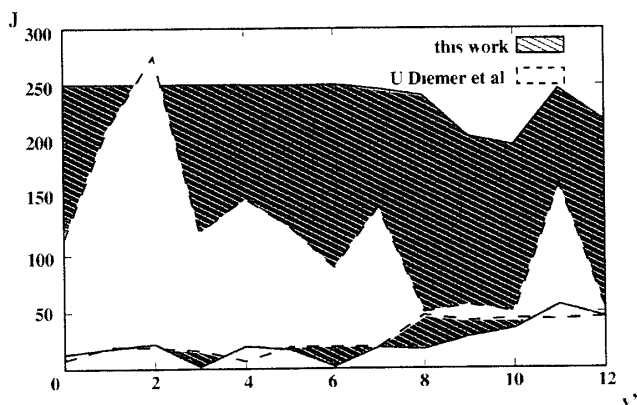
 v' Vibrational Quantum Number of Excited State v'' Vibrational Quantum Number of Ground State

Fig 6 Assigned Area

の測定領域に加えさらに斜線で示した領域を測定し帰属した。U Diemer 等はすべての遷移に対して高い J まで測定しているわけではない。また、高い J まで測定している $v''=2$ の遷移についても、すべての回転遷移を帰属しているわけではなく、帰属したスペクトルは、極めて少ない。我々の今回の実験では約 $20 \leq J \leq 250$ の範囲でほぼ連続して測定帰属することかてき、その総数は 8300 本に及ぶ。

各励起振動状態への遷移で帰属したスペクトルの本数をまとめると、Table 3 のようになる。

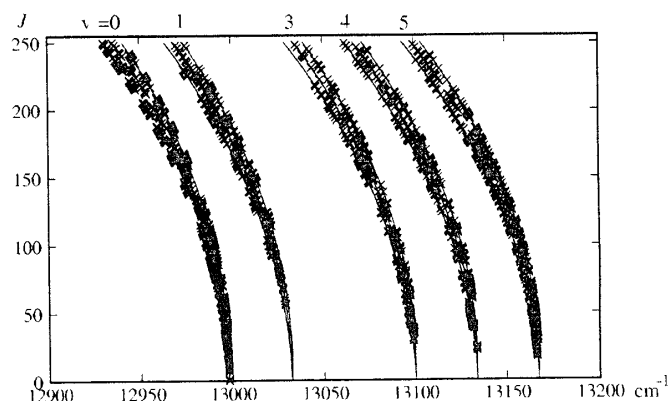
Fig 7 に帰属したバンドの Fortrat-Diagram の一部を示す。 $J > 250$ の遷移については、分光定数の計算から除外した。

3.3 分光定数

Dunham のエネルギー展開式を用いることで、分

Table 3 Assigned Lines

v'	P R	Q	計
0	917	480	1397
1	773	411	1184
2	581	299	880
3	758	263	1021
4	413	259	672
5	368	319	687
6	356	105	461
7	374	183	557
8	304	180	484
9	186	119	305
10	192	104	296
11	197	119	316
12	50	0	50
	5469	2861	8311

Fig 7 Fortrat-Diagram concerning with $v'' = 1$

子の電子エネルギー状態を記述することができる。

$$\nu = \left[\sum_{l,m} Y_{lm}^{(e/f)} \left(v' + \frac{1}{2} \right)^l \{ J'(J' + 1) - \Omega^2 \}^m \right] - \left[\sum_{l,m} Y_{lm}^{(e'')} \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^l \{ J''(J'' + 1) \}^m \right] \quad (2)$$

$$\left(Y_{l1}^{(e/f)} \neq Y_{l1}^{(e'')} \right)$$

$B^1\Pi_u$ 状態の Dunham 係数を Y_{lm}' 、 $X^1\Sigma_g$ 状態の Dunham 係数を Y_{lm}'' とすると、遷移波数はそれらのエネルギー差として次式の様に表すことかてきる。但し、 v, J はそれぞれ振動および回転の量子数であり、基底状態を v'', J'' と表し、励起状態を v', J' と表す。また、回転量子数の変化 ΔJ には特定の遷移のみ許容される。許容遷移と選択率の関係は以下

Table 4 Dunham Coefficients for the $B^1\Pi_u$ State of Cs₂ Molecule

	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$m = 0(e f)$	13043 73487(13)	34 340165(73)	$-8\,0571(12) \times 10^{-2}$	$-1.4354(66) \times 10^{-4}$
$m = 1(e)$	0.010754056(20)	$-1\,6464(10) \times 10^{-5}$	$-2\,374(96) \times 10^{-8}$	
$m = 1(f)$	0 0107537928(21)	$-1\,6444(10) \times 10^{-5}$	$-2\,532(97) \times 10^{-8}$	
$m = 2(e f)$	$-4\,2167324(88) \times 10^{-9}$	$-4\,242(45) \times 10^{-11}$	$-9\,74(43) \times 10^{-13}$	
$m = 3(e f)$	$1\,960(10) \times 10^{-15}$	$2\,52(53) \times 10^{-17}$	$4\,22(52) \times 10^{-18}$	
$\sigma = 0.0016$				

in cm⁻¹ and 1 σ in parentheses

のようになっている。

$$\begin{aligned}\Delta J = -1 &\Rightarrow P\text{-枝} \\ \Delta J = 0 &\Rightarrow Q\text{-枝} \\ \Delta J = 1 &\Rightarrow R\text{-枝}\end{aligned}$$

B 状態の e -, f -レベルのエネルギー差に伴う係数の違いは $m=1$ についてのみ考慮した。 $B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^-$ 遷移の帰属結果 8311 本から $B^1\Pi_u$ 状態の Dunham 係数を最小二乗法により算出した。その結果を Table 4 に示す。計算による標準偏差は $\sigma = 0.0016\text{cm}^{-1}$ であった。 $X^1\Sigma_g^-$ 状態の Dunham 係数 Y''_m は Weicknmeier ら³⁾ の $D^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^-$ 遷移の観測から精度良く求められており、計算にはこれを用いた。

Dunham 係数を算出するにあたり、U Diemer 等は $m=4$ まで算出しているが、我々の計算では $J=250$ までという非常に高い回転準位のスペクトルを計算に取り入れたにもかかわらず、 $m=3$ までの係数を求めることで、計算の標準偏差は十分小さい値に収束した。U Diemer 等の測定精度はあまり高くなく、測定値にフィットさせるのに、より高次のパラメータが必要であったと思われる。

3.4 ポテンシャルカーブ

Fig 8 に Cs₂ 分子のポテンシャルを示す。今回測定対象とした B -state は、他の遷移との重なりが少ない。したがって、Dunham のパラメータを用い、RKR 法¹¹⁾⁻¹³⁾ によって求めたポテンシャルの各振動準位における turning point R_i , R_o および G_v , B_v の計算結果を Table 5 に示す。

4 まとめ

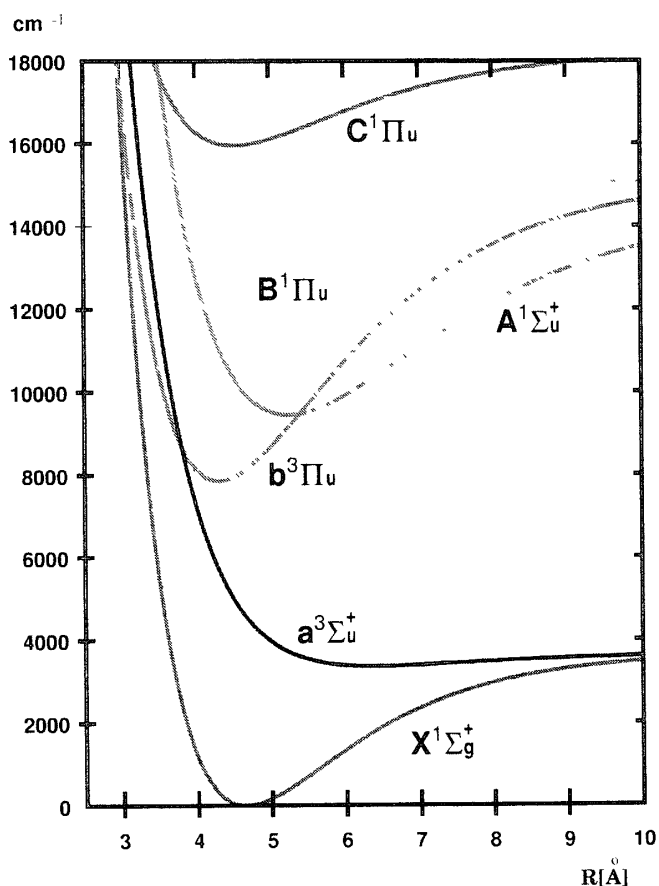
チタンサファイアレーザを用いた偏光分光計測

Table 5 RKR Potential for the $B^1\Pi_u$ State of Cs₂ Molecule

v'	G_v (cm ⁻¹)	R_{min} (Å)	R_{max} (Å)	B_v (cm ⁻¹)
0	17 1386	4 738035	4 981214	0 010745818
1	51 3171	4 654067	5 076281	0 010729306
2	85 3333	4 597648	5 143859	0 010712747
3	119 1861	4 552559	5 200167	0 010696141
4	152 8748	4 514092	5 249915	0 010679487
5	186 3984	4 480096	5 295254	0 010662785
6	219 7562	4 449374	5 337382	0 010646036
7	252 9472	4 421180	5 377046	0 010629240
8	285 9707	4 395011	5 414751	0 010612396
9	318 8256	4 370508	5 450856	0 010595505
10	351 5113	4 347406	5 485626	0 010578566
11	384 0267	4 325503	5 519266	0 010561580
12	416 3712	4 304639	5 551937	0 010544546
13	448 5437	4 284685	5 583767	0 010527465
14	480 5434	4 265537	5 614863	0 010510336
15	512 3695	4 247109	5 645312	0 010493160
16	544 0211	4 229326	5 675190	0 010475936
17	575 4974	4 212128	5 704558	0 010458665
18	606 7974	4 195461	5 733472	0 010441346
19	637 9204	4 179278	5 761979	0 010423980
20	668 8655	4 163539	5 790121	0 010406567

システムを構築し、Cs₂ 分子の $B^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^-$ 遷移におけるサブドップラー幅スペクトルを観測した。回転量子数 $J=250$ までの範囲で、 $v'(0-12) - v''(0-8)$ の 43 バンドを帰属し、最小二乗法により、 $B^1\Pi_u$ -state の Dunham 係数を求め、あわせて RKR 法によりポテンシャルカーブを計算した。

本研究により得られたスペクトルは、IBr, ICl, I₂ などと比較し周波数精度の高い標準スペクトルとして機能させることができる。

Fig. 8 Potential Curves of Cs₂ Molecule

References

- 1) F W Loomis and P Kusch. *Phys Rev* **46**. 292 — (1934)
- 2) W Demtroder M Raab. G Honing and C R Vidal. *J Chem Phys* **76**. 4370—4386 (1982)
- 3) M Wahl M Raab W Demtroder W Weickenmeier. U Diemer and W Muller. *J Chem Phys* **82**. 5354—5363 (1985)
- 4) W M Kosman and J Hünze. *J Mol Spectrosc* **56**. 93 — 103 (1975)
- 5) C R Vidal and H Scheingraber. *J Mol Spectrosc* **65**. 46—64 (1977)
- 6) C R Vidal. *Comments At Mol Phys* **17**. 173—197 (1986)
- 7) J Verges and C Amiot. *J Mol Spectrosc* **126**. 393—404 (1987)
- 8) K Otsuka M Baba W Demtroder S Kasahara. Y Hasui and H Katô. *J Chem Phys* **106**. 4869—4876 (1997)
- 9) P Kusch and M M Hessel. *J Mol Spectrosc* **32**. 181

— (1969)

- 10) M Ertel E Mehdizadeh U Diemer. R Duchowicz and W Demtroder. *Chem Phys Lett* **164**. 419—426 (1989)
- 11) R Rydberg. *Z f Phys* **73**. 376 (1931)
- 12) O Klein. *Z f Phys* **76**. 226 (1932)
- 13) A L G Ree. *Proc Phys Soc* **59**. 990 (1947)
- 14) 西宮信夫. 行谷時男. 鈴木正夫. 坂口直史. 大村和久. 大塚智昭. 東京工芸大学工学部紀要 **20**. 52—61(1997)
- 15) F Nez. F Biraben. R Felder. and Y Milleroux. *Optics Comm* **102**. 432—438 (1993)